

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09289023 A**

(43) Date of publication of application: **04.11.97**

(51) Int. Cl

H01M 4/62
C08L 27/16
C08L 27/16
H01G 9/058
H01M 4/02

(21) Application number: **08297868**

(22) Date of filing: **23.10.96**

(30) Priority: **22.02.96 JP 08 62040**

(71) Applicant: **KUREHA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **KASHIO HIDETORA**
HORIE KATSUO
NAGAI AISAKU
AIDA TOMOYUKI
KITAGO HIROSHI

(54) **ELECTRODE BINDER SOLUTION, ELECTRODE MIXTURE, ELECTRODE STRUCTURE, AND BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an electrode mixture layer suitable to use in a nonaqueous electrolyte in spite of use of a smaller amount of vinylidene fluoride polymer than the conventional amount by using an organic solvent solution of a high polymerization degree vinylidene fluoride polymer.

SOLUTION: Vinylidene fluoride polymer having high intrinsic viscosity (high polymerization degree) than normally used level is dissolved in an organic solvent, and obtained solution is used as a binder solution. Vinylidene fluoride polymer having an intrinsic viscosity of higher than 2.0dl/g but 20dl/g or less is dissolved in the organic solvent, and the binder solution for forming an electrode suitable to use in a nonaqueous electrolyte is obtained. The vinylidene fluoride polymer is the modified material of a copolymer of 95 molar percent or more vinylidene

fluoride and other monomer. In spite of the use of a smaller amount of vinylidene fluoride polymer than the conventional amount, powder electrode material is surely held, durability to the nonaqueous electrolyte is enhanced, and the electrode mixture layer suitable to use in the nonaqueous electrolyte can be formed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-289023

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	Z
C 0 8 L 27/16	L G G		C 0 8 L 27/16	L G G
	L G J			L G J
H 0 1 G 9/058			H 0 1 M 4/02	B
H 0 1 M 4/02			H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-297868

(22) 出願日 平成8年(1996)10月23日

(31) 優先権主張番号 特願平8-62040

(32) 優先日 平8(1996)2月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 桧尾 秀虎

福島県いわき市金山町東台27-2

(72) 発明者 堀江 勝雄

福島県いわき市勿来町大高高松57

(72) 発明者 永井 愛作

福島県いわき市植田町本町2-2-12

(72) 発明者 会田 智之

福島県いわき市錦町落合28-1

(72) 発明者 北郷 博

福島県いわき市山田町東作85-9

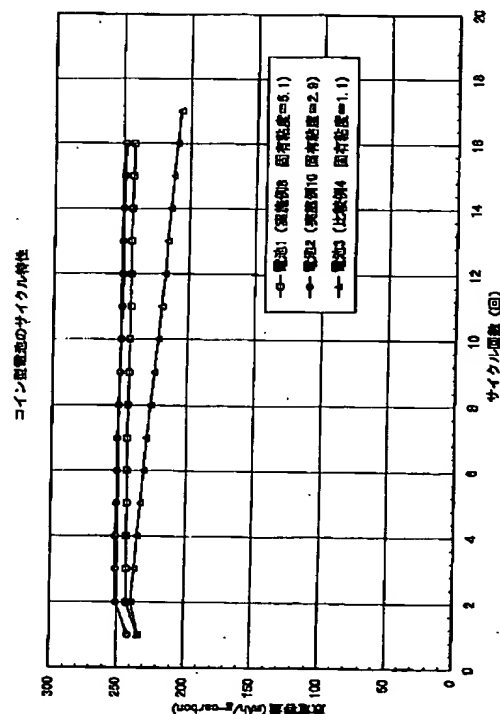
(74) 代理人 弁理士 猿渡 章雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電極バインダー溶液、電極合剤、電極構造体および電池

(57) 【要約】

【課題】 非水系電池、電気二重層キャパシタ等の非水系電気化学素子における、非水電解液中での使用に適した、粉末電極材料とフッ化ビニリデン系重合体バインダーとからなる電極合剤層を、従来よりも少量のフッ化ビニリデン系重合体の使用により、良好な粉末電極材料保持力を維持しつつ形成する。

【課題解決手段】 通常使用されるレベルよりも大なる固有粘度（従って高重合度）を有するフッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解してバインダー溶液を形成し、ゲル化を防止しつつ集電基体上に塗布し、乾燥して電極合剤層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固有粘度が 2.0dl/g を超え、 20dl/g 以下であるフッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解してなる、非水電解液中での使用に適した電極形成用のバインダー溶液。

【請求項2】 フッ化ビニリデン系重合体が、95モル%以上のフッ化ビニリデンと他のモノマーとの共重合体またはフッ化ビニリデンの単独または共重合体の変性物である請求項1に記載のバインダー溶液。

【請求項3】 フッ化ビニリデン系重合体が、カルボキシル基含有フッ化ビニリデン系重合体である請求項1に記載のバインダー溶液。

【請求項4】 加温によりゲル化を防止した溶液状態にある請求項1～3のいずれかのバインダー溶液。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかのバインダー溶液と粉末電極材料とを混合してなる電極合剤。

【請求項6】 集電基体と、該集電基体の少なくとも一面に設けた電極合剤層とからなり、該電極合剤層は粉末電極材料と固有粘度が 2.0dl/g を超え 20dl/g 以下であるフッ化ビニリデン系重合体からなるバインダーとからなる、非水電解液中での使用に適した電極構造体。

【請求項7】 加温状態にある集電基体の少なくとも一面に、固有粘度が 2.0dl/g を超え 20dl/g 以下であるフッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解してなるバインダー溶液と粉末電極材料とを混合してなり、且つ加温状態にある電極合剤を塗布し、有機溶媒を揮散させて、電極合剤層を形成する電極構造体の製造方法。

【請求項8】 粉末電極材料と、固有粘度が 2.0dl/g を超え 20dl/g 以下であるフッ化ビニリデン系重合体からなるバインダーとからなる非水電解液中での使用に適した電極シート。

【請求項9】 正極と、負極と、該正極および負極間に配置された非水電解液とからなり、該正極および負極の少なくとも一方が請求項6の電極構造体からなる非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系（二次）電池（特にリチウムイオン電池）あるいは電気二重層キャパシタ等の非水系電気化学素子において、非水電解液中での使用に適した電極形成用のバインダー溶液、電極合剤ならびに形成される電極構造体あるいは電極シート、更には非水系電池に関する。

【0002】電子機器の小型軽量化と相まって、その電源となる電池の小型軽量化の要望も非常に大きくなってきている。少ない容積及び重量でより大きなエネルギーを得るためには電池一本当たりの電圧が高いことが必要となり、この見地から最近リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵可能な炭素質材料を負極活物質とし、正極活

質として例えばリチウムコバルト酸化物を使用した非水系電解液を用いる電池が注目されている。

【0003】しかしながら、このような非水系電池においては、水系の電解液のイオン伝導度が通常 10^{-1}S/cm であるのに対し、非水系電解液のイオン伝導度は $10^{-2}\sim 10^{-4}\text{S/cm}$ 程度と低いため、実用電池としては厚さ数 μm から数百 μm と薄く且つ大面積の電極を用いることが必須となってきた。かかる薄膜で且つ大面積の電極を工業的に安価に得る方法としては、電極活物質等の粉末電極材料のバインダーとなる有機重合体を溶媒に溶解してなるバインダー溶液中に、粉末電極材料を分散させた後、金属電極箔または金属網等からなる集電基体上に塗布乾燥して電極を成型する方法が知られている。

【0004】また、このような集電基体上に、粉末電極材料と樹脂質バインダーとからなる薄層電極を形成した構造は、同じく非水電解液を含浸した状態で用いられる電気二重層キャパシタの電極構造体も同様である（例えば特開平7-82450号公報）。

【0005】このような非水系電池、電気二重層キャパシタ等の非水系電気化学素子における電極形成用のバインダー溶液としては、特開平6-93025や特開平6-172452号各公報に記載されているように、各種のフッ化ビニリデン系重合体を、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフォルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどの極性溶媒に溶解したものが知られている。これは、フッ化ビニリデン系重合体が、耐薬品性、耐熱性、耐汚染性等に優れ、上記のような極性溶媒には溶解するが、非水系電池等に用いられる非水系電解液に対しては、多少膨潤するものの安定であり、また共重合あるいは変性処理等により金属等の基材に対しても良好な接着性を保持し得るからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】但し、電極合剤層中において、バインダーは、電極の電気化学的性能（例えば電池の充放電容量）にほとんど寄与しないため、その使用量は極力少なくすることが望ましく、少量でも粉末電極材料をよく保持し、集電体への接着性に優れたものが要求される。またバインダーは通常電気絶縁性であるため、その使用量の増大は電極の内部抵抗を大きくする。この点からもバインダーは、できるだけ少ない使用量でその機能を果たすことが要求される。

【0007】しかしながら、上述したところからも明らかな通り、非水系電気化学素子における電極形成用バインダーとしてのフッ化ビニリデン系重合体の性能は、その極性溶媒に対する溶解性と、非水電解液に対する耐久性の微妙なバランスの上に得られるものであり、バインダー使用量の減少にもおのずと限界が存在すると考えられた。例えばフッ化ビニリデン系重合体の分子量を低下すれば、極性溶媒に対する溶解性はもちろん向上する

が、非水電解液に対する耐久性が著しく低下する。他方、フッ化ビニリデン系重合体の分子量の増大は、フッ化ビニリデン系重合体の極性溶媒に対する溶解性を著しく低下させ、バインダー溶液のゲル化により粉末電極材料と混合した電極合剤の塗布適性を損ない、塗布、乾燥による通常の電極合剤層形成を不可能とする。またフッ化ビニリデン系重合体の分子量（重合度）を増大させた場合には成形物としての結晶化度を低下させることがわかっており、分子量をある程度以上増大させても、むしろ非水電解液による膨潤度が増大し、耐久性の更なる向上は期待できないとも予測された。このような理由により、フッ化ビニリデン系重合体の分子量は、その目安としての固有粘度（樹脂4gを1リットルのN、N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の対数粘度をいう。以下、本明細書において同じ）において、2.0dl/gが上限であり、一般に0.8~1.5dl/gの範囲内が用いられてきた（特開平6-93025号、同6-172452号各公報、特願平7-184961号明細書等）。事実、固有粘度が1.5を超えるフッ化ビニリデン系重合体は、加熱した極性溶媒により一旦は溶解しても室温に冷却した場合、急速にゲル化することが多い。更に加熱状態でバインダー溶液に粉末電極材料加えて電極合剤を形成しても、集電基体への塗布時に瞬時にゲル化して、適正な電極合剤層は形成されない。このように固有粘度が1.5dl/g、特に2.0dl/gを超えるフッ化ビニリデン系重合体を用いることによって、適正な電極合剤の塗布適性を得ることは、本質的に困難と考えられていた。このような理由により、バインダー量の減少の要望は強いにも拘らず、上記のような固有粘度のフッ化ビニリデン系重合体を用い、必要な特性を確保するために、一般に固体基準で電極合剤の10重量%程度のバインダー量は必要と考えられてきた（上記公開公報等）。

【0008】これに対し、本発明の主要な目的は、従来よりも少量のフッ化ビニリデン系重合体の使用で、粉末電極材料をよく保持し、非水電解液に対しても良好な耐久性を示す、非水電解液中での使用に適した電極合剤層の形成を可能とする電極形成用のバインダー溶液を提供することにある。

【0009】また、本発明の別の目的は、上記のバインダー溶液に基づいて、良好な特性を有する電極合剤、電極構造体あるいは電極シート更には非水系電気化学素子の代表としての非水系電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らの研究によれば、従来は得られる電極合剤の塗布適性の観点から使用が本質的に困難と考えられてきた固有粘度が2.0dl/gを超えるフッ化ビニリデン系重合体を用いても、適切な条件下で使用するにより塗布適性が維持されることが見出された。特に電極合剤の形成までの状態を、

30~200℃、好ましくは40~130℃、更に好ましくは50~120℃の加温下に保持し、塗布対象としての集電基体をも、30~200℃、特に40~170℃の範囲の温度に保持しながら、電極合剤を塗布することにより、電極合剤中のフッ化ビニリデン系重合体のゲル化を防止しつつ、集電基体上に平滑な電極合剤層の形成が可能であること；得られた電極合剤層中のフッ化ビニリデン系重合体は粉末電極材料の保持性能で代表されるバインダー性能が、従来のフッ化ビニリデン系重合体のそれと比べて顕著に向上しており、少量（例えば後述の実施例で示されるように約4重量%）で適正なバインダー性能を示すことが見出された。また得られた電極合剤層中のフッ化ビニリデン系重合体は、結晶化度の低下にも拘らず、改善された非水電解液に対する耐膨潤性を示すのみならず、活物質の保持性、さらには電池の充放電サイクル特性が顕著に改善されることも認められた（後述の実施例）。この結果は、フッ化ビニリデン系重合体の重合度の増大、即ち分子量の増大により、重合体自体の結晶サイズが小さくなり、分子間相互及び活物質と分子間の絡み合いが増加したことによるものではないかと推定される。

【0011】本発明は、上述の知見に基づくものであり、その第一の観点において、固有粘度が2.0dl/gを超え、20dl/g以下であるフッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解してなる非水電解液中での使用に適した電極形成用のバインダー溶液を提供するものである。

【0012】また本発明の電極合剤は、上記バインダー溶液に粉末電極材料を混合してなるものである。

【0013】また本発明の非水電解液中での使用に適した電極構造体は、集電基体と、該集電基体の少なくとも一面に設けた電極合剤層とからなり、該電極合剤層は粉末電極材料と、固有粘度が2.0dl/gを超え20dl/g以下であるフッ化ビニリデン系重合体からなるバインダーとからなることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の電極構造体の製造方法は、加温状態にある集電基体の少なくとも一面に、固有粘度が2.0dl/gを超え20dl/g以下であるフッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解してなるバインダー溶液と粉末電極材料とを混合してなり且つ加温状態にある電極合剤を塗布し、有機溶媒を揮散させて、電極合剤層を形成することを特徴とするものである。

【0015】更に、本発明は、粉末電極材料と固有粘度が2.0dl/gを超え20dl/g以下であるフッ化ビニリデン系重合体からなるバインダーとからなる非水電解液中での使用に適した電極シートを提供するものである。

【0016】また、本発明は、正極と、負極と、該正極及び負極間に配置された非水電解液とからなり、該正極および負極の少なくとも一方が上記電極構造体からなる

非水系電池をも提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるフッ化ビニリデン系重合体には、フッ化ビニリデンの単独重合体、共重合体およびこれらの変性物が含まれる。フッ化ビニリデンの単独重合体は、非水系電解液に対する耐久性、特に耐膨潤性、の観点では好ましい。しかし、金属等の集電基体との接着性が若干不足気味であるため、より好ましくは、他のモノマーとの共重合体、特に不飽和二塩基酸のモノエステル、ビニレンカーボネートあるいはエポキシ含有ビニル単量体等との共重合によりカルボキシル基、カーボネート基、エポキシ基等の極性基を導入した共重合体（固有粘度を除いて特開平6-172452号公報に開示）が好ましく用いられる。またこれらフッ化ビニリデンの単独または共重合体を溶解または膨潤する溶媒中で、アミノ基またはメルカプト基等のフッ化ビニリデン系重合体と反応性基と加水分解性基を併有するシラン系カップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤中で処理してなる変性フッ化ビニリデン系重合体（固有粘度を除いて特開平6-93025号）も好ましく用いられる。但し、全体として非水系電解液に対する耐膨潤性を良好に維持するために、非処理のフッ化ビニリデン単位を90モル%以上、特に95モル%以上の範囲で維持することが好ましい。

【0018】また、上記のフッ化ビニリデン系重合体には例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、等の有機酸やアクリル系重合体などのフッ化ビニリデン系重合体との混和性の良い低分子化合物や重合体を添加したのもを使用することが出来る。

【0019】フッ化ビニリデン系重合体は、その固有粘度が、 2.0 dl/g を超え 20 dl/g 以下の範囲のもの、好ましくは $2.5 \sim 15 \text{ dl/g}$ の範囲内のもの、さらに好ましくは $3.0 \sim 10.0 \text{ dl/g}$ の範囲内の値を有するものが用いられる。

【0020】重合体の固有粘度が 2.0 dl/g 以下では本発明特有の効果が得られ難く、また 20 dl/g を越えると溶媒に溶解させること自体が困難となるばかりでなく、バインダー溶液のゲル化の制御が困難となって電極合剤の塗布が不可能となりやすい。

【0021】本発明に使用するフッ化ビニリデン系重合体の製造方法としては、フッ化ビニリデン単量体の重合またはこれと共重合可能な他の単量体との共重合により得られる。重合または共重合は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の方法が採用できるが、後処理のしやすさから水系の懸濁重合、乳化重合が好ましく、水系の懸濁重合が特に好ましい。

【0022】水系の懸濁重合においては、メチルセルロース、メトキシ化メチルセルロース、プロキシ化メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ゼラチン等の懸濁

剤が使用でき、これらを水に対して0.005~1.0重量%、好ましくは0.01~0.4重量%の範囲で添加して使用する。重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシド等が使用できる。

【0023】またその使用量は、単量体合計量に対して5重量%以下、好ましくは2重量%以下である。

【0024】さらに、酢酸エチル、酢酸メチル、アセトン、エタノール、*n*-プロパノール等を連鎖移動剤として添加して重合体の重合度を調節することが可能である。通常は単量体合計量に対して連鎖移動剤を0.1~5重量%使用するが、本発明のフッ化ビニリデン系重合体は従来のフッ化ビニリデン系重合体に比べはるかに重合度を大きくするため、上記の連鎖移動剤は0.5重量%以下とすることが好ましい。

【0025】このように、本発明で使用する増大した固有粘度（すなわち重合度）を有するフッ化ビニリデン系重合体は、主として連鎖移動剤を減少するとともに、触媒を減量するという、それ自体はフッ化ビニリデン系重合体製造の公知技術の範囲内で得ることができる。

【0026】上記フッ化ビニリデン系重合体を溶解して、本発明のバインダー溶液を得るために用いられる有機溶媒は、好ましくは極性のものであり、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルフォスフォアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルフォスフェイト、トリメチルフォスフェイト、などが挙げられる。本発明で使用するフッ化ビニリデン系重合体は、通常のものよりはるかに重合度の大きいもので、上記の極性有機溶媒の中でも、溶解力の大きいN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの含窒素系有機溶媒がより好ましく用いられる。また、これら有機溶媒は単独での使用のみならず二種以上を混合した混合溶媒として用いることも出来る。

【0027】本発明のバインダー溶液を得るに当り、これら有機溶媒100重量部当り、前記フッ化ビニリデン系重合体を0.1~10重量部、特に1~5重量部、の割合で溶解することが好ましい。0.1重量部未満では、溶液中での重合体の占める割合が小さすぎ、粉末電極材料を相互に結着させるバインダーとしての効果が得られない。また、10重量部を越えると、高重合度であるため溶液自体の粘度が異常に高くなり過ぎて電極合剤の調整が困難になるばかりでなく、極端な場合電極合剤のゲル化の制御が困難となり集電基体への塗布が均一に出来なくなる。

【0028】本発明のフッ化ビニリデン系重合体バインダー溶液を作成するためには、30~200℃、好まし

くは40～130℃、更に好ましくは50～120℃、の範囲の、加温下にある有機溶媒にフッ化ビニリデン系重合体を溶解することが好ましい。30℃未満では溶解に長時間を要し、また均一な溶解が困難である。

【0029】上記のようにして得られた本発明のフッ化ビニリデン系重合体バインダー溶液に、粉末電極材料（電池または電気二重層キャパシタの活物質および必要に応じて加えられる導電材、その他の助剤）を分散混合することにより電極合剤が得られる。

【0030】リチウムイオン二次電池用の活物質としては、正極の場合は、一般式 $LiMY_2$ （Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V等の遷移金属の少なくとも一種；YはO、S等のカルコゲン元素）で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に $LiCoO_2$ をはじめとする複合金属酸化物や $LiMn_2O_4$ などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。負極の場合は、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの等の炭素質物質で平均粒径が約0.5～100μmのものが活物質としては好ましい。

【0031】電池における導電材は $LiCoO_2$ 等の電子伝導性の小さい活物質を使用する場合に電極合剤層の導電性を向上する目的で添加するもので、カーボンブラック、黒鉛微粉末あるいは繊維等の炭素質物質やニッケル、アルミニウム等の金属微粉末あるいは、繊維が使用される。電極材料として導電性の大きい炭素質物質を用いる場合はこれらの導電材は使用する必要がない。

【0032】また電気二重層キャパシタの活物質としては、活性炭、活性炭繊維、シリカ、アルミナ等の微粒子で平均粒径（あるいは繊維径）が、0.5～100μmで比表面積が100～3000m²/g、すなわち、電池用活物質に比べて比較的小粒（繊維）径で、大比表面積のものが好ましい。

【0033】本発明の電極合剤は、粉末電極材料100重量部と、0.1～50重量部、特に1～20重量部のフッ化ビニリデン系重合体を含むバインダー溶液を混合して形成することが好ましい。この混合も、上記バインダー溶液の形成と同様な加温条件下、即ち30～200℃、好ましくは40～130℃、更に好ましくは50～120℃の温度で行い、フッ化ビニリデン系重合体のゲル化を防止することが好ましい。

【0034】形成された電極合剤を、鉄、ステンレス鋼、鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等からなり、厚さが5～100μm、小規模の場合には例えば5～20μmとなるような集電基体11の両面（図1）あるいは片面（図2）に塗布し、例えば50～170℃で乾燥して、例えば小規模の場合厚さが10～1000μmの電極合剤層（12a、12bまたは12）を形成することにより、電極構造体（10または20）が形成される。この際、電極合剤を上記加温条件下に引き続き保持し、被塗布対象である集

電基体も30～200℃、特に40～170℃の範囲、に維持されるよう加温しつつ、電極合剤の塗布を行い、引き続き乾燥を行うことにより、フッ化ビニリデン系重合体のゲル化を効果的に防止しつつ均一な電極合剤層を形成することが可能となる。

【0035】もっとも、例えば図2に示すような電極合剤層12を、集電基体11あるいはより良好な離型性を有する任意の基体上に塗布、乾燥により形成した後、電極合剤層12のみを剥離して電極シートを形成し、電池等の電気化学素子メーカにおいて、集電基体11上に導電性接着剤を介して該電極シートを貼付することにより、図1または図2に示すものとほぼ同等な電極構造体を形成することもできる。

【0036】かくして形成された電極構造体10または20は、非水電解液中に浸漬して用いられる電池あるいは電気二重層キャパシタの電極として好ましく用いられる。例えば、図2に示す電極構造体20の二枚を、それらの電極合剤層12を内側にし、間に透液性のセパレータ13を挟持した積層体の電極合剤層12およびセパレータ13に非水電解液を含浸した図3の積層構造体により、電池あるいは電気二重層キャパシタが形成される。

【0037】また、本発明の電極構造体は、より好ましくは、両面に電極合剤層12a、12bを形成した電極構造体10（図1）の構造において、非水電解液型電池、特にリチウムイオン電池の正極または負極に用いられる。

【0038】図4は、本発明の非水溶媒系電池の一例としての、リチウム二次電池の部分分解斜視図である。

【0039】すなわち、この二次電池は、基本的には正極1および負極2間に、電解液を含浸したポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子物質の微多孔性膜からなるセパレータ3を配置積層したものを渦巻き状に巻き回した発電素子が負極端子5aを形成する有底の金属ケーシング5中に収容された構造を有する。この二次電池は更に、負極は負極端子と電気的に接続され、頂部においてガスケット6および安全弁7を配置したのち、凸部において前記正極1と電気的に接続された正極端子8aを構成する頂部プレート8を配置し、ケーシング5の頂部リム5bをかしめて、全体を封止した構造をなしている。ここで正極1あるいは負極2が、図1または図2の積層構造の電極構造体により形成される。

【0040】この電極合剤層（12a、12b、12）は、上述したように粉末電極材料（すなわち微粉末あるいは繊維状の活物質、および必要により添加する炭素等の導電材）およびバインダーからなる電極合剤を、上記集電基体（11）に塗布接着し形成したものであり、上述したように形成される。

【0041】セパレータ3に含浸される電解液としては、例えばリチウムイオン二次電池の場合には、リチウム塩などの電解質を非水系溶媒（有機溶媒）に溶解した

ものを用いることができる。ここで電解質としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等がある。また、電解質の有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0042】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に具体的に説明する。

【0043】フッ化ビニリデン系重合体の固有粘度、結晶化度、および膨潤度の測定は以下の方法によって行った。

【0044】〔固有粘度の測定〕 粉末状の試料80mgを20mlのN, N-ジメチルホルムアミドに溶解して、30℃の恒温槽内でウベローテ粘度計を用い次式により固有粘度 η_i を求めた。

$$【0045】 \eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

ここで、 η は重合体溶液の粘度、 η_0 は溶媒のN, N-ジメチルホルムアミド単独の粘度、Cは0.4(g/dl)である。

【0046】〔結晶化度の測定〕 50℃に加温した重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液（後記実施例については2重量%、比較例については10重量%濃度）をガラス板の上にキャストして、直ちに130℃の恒温槽で3時間乾燥し、ガラス板からキャストフィルムを剥離してからさらに120℃で減圧乾燥して厚みが約100μmのフィルムを作成した。このフィルムをX線回折法により結晶化度を求めた。

【0047】〔膨潤度の測定〕 下記組成の電解液中に上記で得られたキャストフィルム（17mm×35mmの大きさ）を70℃で6日間浸漬して、その重量増加率で膨潤度とした。電解液の組成は、プロピレンカーボネート52.7wt%、1, 2-ジメトキシエタン38.0wt%、に電解質の LiClO_4 が9.3wt%混合されたものを使用した。

【0048】（実施例1）内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン420g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）2.8gを仕込み25℃で懸濁重合した。

【0049】重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

【0050】得られたフッ化ビニリデン重合体の固有粘度は2.5(dl/g)であった。

【0051】（実施例2）内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン420g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）を1.9gを仕込み25℃で懸濁重合した。

【0052】重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

【0053】得られたフッ化ビニリデン重合体の固有粘度は3.1であった。

【0054】（実施例3）ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）の仕込み量を0.8gとした以外は実施例1、2と同様にして重合し、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

【0055】得られたフッ化ビニリデン重合体の固有粘度は5.1であった。

【0056】（実施例4）ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）の仕込み量を0.2gとした以外は実施例1、2と同様にして重合し、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

【0057】得られたフッ化ビニリデン重合体の固有粘度は8.8であった。

【0058】（比較例1）内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1040g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン400g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを2g、酢酸エチル8gの各量を仕込み25℃で懸濁重合した。

【0059】重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

【0060】得られたフッ化ビニリデン重合体の固有粘度は1.1であった。

【0061】（比較例2）内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン420g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを2.5g、を添加して、25℃で懸濁重合した。

【0062】重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

【0063】得られたフッ化ビニリデン重合体の固有粘度は1.6であった。

【0064】上記実施例、比較例で得られた各フッ化ビニリデン重合体について測定した固有粘度、ならびに上記のようにしてN-メチル-2-ピロリドン溶液から得たキャストフィルムについて測定したフィルム結晶化度および膨潤度をまとめて、下表1に記す。

【0065】

【表1】

	固有粘度 η_i (dl/g)	フィルム結晶化度 (%)	フィルム膨潤度 (%) 70℃×6日後
実施例1	2.5	47.0	15.2
実施例2	3.1	43.3	14.3
実施例3	5.1	42.6	13.8
実施例4	8.8	40.8	13.0
比較例1	1.1	51.0	20.6
比較例2	1.6	48.9	18.2

【0066】（実施例5）実施例1で製造した固有粘度2.5のフッ化ビニリデン重合体0.30gをN-メチル-2-ピロリドン（以下「NMP」と略記することがある）14.7gに60℃で均一に溶解してバインダー溶液を作成し、これに平均粒径が約20 μ m、比表面積が約3m²/gのピッチ系炭素質粉末2.7gを混合し、ホモジナイザーにより60℃にて均一に混合、分散してペースト状の電極合剤を製造した。

【0067】重合体と炭素質粉末の合計重量に対する重合体の重量分率（以下、「重合体重量分率」と呼ぶ）は10%とした。

【0068】この電極合剤を約50℃に保温された厚み20 μ mの銅箔の片面上にドクターブレードで塗布し、これを加熱・乾燥して、合計厚み180 μ mの電極構造体を作成した。

【0069】（実施例6）実施例1で製造した固有粘度2.5のフッ化ビニリデン重合体0.12gをNMP5.9gに60℃で均一に溶解してバインダー溶液を作成し、これに実施例5と同様にして炭素質粉末2.9gをホモジナイザーにより60℃にて均一に混合、分散してペースト状の電極合剤を製造した。

【0070】重合体重量分率は4%とした。

【0071】この電極合剤を約50℃に保温された厚み20 μ mの銅箔の片面上にドクターブレードで塗布し、これを加熱・乾燥して、合計厚み180 μ mの電極構造体を作成した。

【0072】（実施例7）実施例2で製造した固有粘度3.1のフッ化ビニリデン重合体0.12gを実施例6と同様にNMPに溶解し、炭素質粉末と混合して、重合体重量分率が4%の電極合剤を製造した。

【0073】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布し、これを加熱・乾燥して、合計厚み185 μ mの電極構造体を作成した。

【0074】（実施例8）実施例3で製造した固有粘度5.1のフッ化ビニリデン重合体0.12gを実施例6と同様にNMPに溶解し、炭素質粉末と混合して、重合体重量分率が4%の電極合剤を製造した。

【0075】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布し、これを加熱・乾燥して、合計厚み170 μ mの電極構造体を作成した。

*【0076】（実施例9）実施例4で製造した固有粘度8.8のフッ化ビニリデン重合体0.12gを実施例6と同様にNMPに溶解し、炭素質粉末と混合して、重合体重量分率が4%の電極合剤を製造した。

【0077】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布し、これを加熱・乾燥して、合計厚み180 μ mの電極構造体を作成した。

【0078】（実施例10）＜カルボキシル基含有フッ化ビニリデン系共重合体＞

20 内容積2リットルのオートクレープに、イオン交換水1040g、メチルセルロース0.8g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを2g、フッ化ビニリデン396g、マレイン酸モノメチルエステル4g（フッ化ビニリデン：マレイン酸モノメチルエステル＝100：1.01）を添加して、28℃で懸濁重合した。

【0079】重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。

30 【0080】得られたフッ化ビニリデン系共重合体の固有粘度は2.9であった。

【0081】この共重合体0.12gを実施例6と同様にしてNMPに溶解し、炭素質粉末と混合して重合体重量分率が4%の電極合剤を製造した。

【0082】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布、これを加熱・乾燥して合計厚み180 μ mの電極構造体を作成した。

40 【0083】（比較例3）比較例1で製造した固有粘度1.1のフッ化ビニリデン重合体0.3gをNMPに溶解し、実施例5と同様に炭素質粉末と混合して重合体重量分率が10%の電極合剤を製造した。

【0084】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布、これを加熱・乾燥して合計厚み180 μ mの電極構造体を作成した。

【0085】（比較例4）比較例1で製造した固有粘度1.1のフッ化ビニリデン重合体0.12gをNMPに溶解し、実施例6と同様に炭素質粉末と混合して重合体重量分率が4%の電極合剤を製造した。

【0086】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布、これを加熱・乾燥して合計厚み175 μ mの電極構造体を作成した。

【0087】（比較例5）比較例2で製造した固有粘度1.6のフッ化ビニリデン重合体0.3gをNMPに溶解し、実施例5と同様に炭素質粉末と混合して重合体重量分率が10%の電極合剤を製造した。

【0088】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布、これを加熱・乾燥して合計厚み185 μ mの電極構造体を作成した。

【0089】（比較例6）比較例2で製造した固有粘度1.6のフッ化ビニリデン重合体0.12gをNMPに溶解し、実施例6と同様に炭素質粉末と混合して重合体重量分率が4%の電極合剤を製造した。

【0090】この電極合剤を実施例5と同様にして銅箔の片面上にドクターブレードで塗布、これを加熱・乾燥して合計厚み180 μ mの電極構造体を作成した。

【0091】（実施例11）実施例3で製造した、固有粘度が5.1のフッ化ビニリデン重合体0.15g、活性炭粉末（平均粒径5 μ m、比表面積が2000m²/g）2.85gおよびNMP10.1gを混合して重合体重量分率が5%の電極合剤を作成した。これを実施例5と同様にして銅箔の片面上に塗布して加熱・乾燥し、厚み190 μ mの電気二重層キャパシタ用電極構造体を作成した。

【0092】（実施例12）実施例10で作成した、固有粘度が2.9のカルボキシル基含有フッ化ビニリデン重合体0.15g、活性炭粉末（実施例11のものと同一）2.85gおよびNMP9.75gを混合して重合体重量分率が5%の電極合剤を作成した。これを実施例5と同様にして銅箔の片面上に塗布して、加熱・乾燥し、厚み200 μ mの電気二重層キャパシタ用電極構造体を作成した。

【0093】（比較例7）比較例1で製造した、固有粘度が1.1のフッ化ビニリデン重合体0.30g、活性炭粉末（実施例11のものと同一）2.70gおよびNMP6.50gを混合して重合体の固形分重量が10%の電極合剤を作成した。これを実施例5と同様にして銅 *

*箔の片面上に塗布し加熱・乾燥し、厚み220 μ mの電気二重層キャパシタ用電極構造体を作成した。

【0094】（比較例8）比較例2で製造した、固有粘度が1.6のフッ化ビニリデン重合体0.30g、活性炭粉末（実施例11のものと同一）2.70gおよびNMP6.50gを混合して重合体重量分率が10%の電極合剤を作成した。

【0095】これを実施例5と同様にして銅箔の片面上に塗布し加熱・乾燥し、厚み230 μ mの電気二重層キャパシタ用電極構造体を作成した。

【0096】〔電極の評価試験〕上記のように実施例5～10および比較例3～6でそれぞれ形成されたリチウムイオン電池中での使用に適した電極構造体ならびに実施例11～12および比較例7～8でそれぞれ形成された電気二重層キャパシタ用電極構造体における、電極合剤が塗布された面および電極を所定の幅に切断した時の電極合剤層の状態について評価した。

【0097】（活物質保持力）電極合剤層の表面を指で触り、指に電極合剤が付着する度合いで活物質保持力を評価した。評価は次の基準によった。

【0098】

○：指に全く付着しない

△：指に若干付着する

×：指に顕著に付着する

（切断時の端面状態）電極合剤層の面からカッターナイフを用いて電極構造体を切断した時に、その切断した端面での電極合剤層の状態を観察し、評価した。評価は次の基準によった。

【0099】

○：合剤層の部分的剥離が全くない

△：合剤層の部分的剥離が若干ある

×：合剤層が剥離、脱落する

結果は、下表2にまとめて示す通りである。

【0100】

【表2】

試料No	重合体の 固有粘度 (dl/g)	重合体重量 分率 (%)	炭素質粉末 の種類	電極の評価試験	
				活物質保持力	切断時の 端面状態
実施例5	2.5	10	A	○	○
実施例6	2.5	4	A	○	○
実施例7	3.1	4	A	○	○
実施例8	5.1	4	A	○	○
実施例9	8.8	4	A	○	○
実施例10	2.9	4	A	○	○
実施例11	5.1	5	B	○	○
実施例12	2.9	5	B	○	○
比較例3	1.1	10	A	○	○
比較例4	1.1	4	A	△	△
比較例5	1.6	10	A	○	○
比較例6	1.6	4	A	△	△
比較例7	1.1	10	B	×	×
比較例8	1.6	10	B	×	×

*炭素質粉末の種類 A: ピッチ系炭素質物質、B: 活性炭粉末

【0101】〔電池のサイクル特性試験〕上記実施例8、10及び比較例4とそれぞれ同じ組成の電極合剤を用いて、以下のようにしてコイン型の非水溶媒系二次電池（電池1、2および3）を作成して、その充放電によるサイクル特性を評価した。

【0102】すなわち、電池の負極として前記した実施例8、実施例10及び比較例4とそれぞれ同じ組成で得られた電極合剤を用いて、これらペースト状の合剤をアルミ箔上に均一に塗布し、乾燥した後、アルミ箔より剥がし直径15mmの円板状に打ち抜いた。更に打ち抜いた合剤を直径17mmのステンレススチール網円板状にプレスにより加圧して圧着し、厚さ約130μmの電極合剤層を有する負極とした。

【0103】次に正極は活物質としてのLiCoO₂を90重量部、導電助剤のカーボンブラックを7重量部、バインダーとして固有粘度1.3dl/gのフッ化ビニリデン重合体を3重量部およびNMP56重量部を混合してペースト状とし、この正極合剤をアルミ箔状に均一に塗布し、乾燥した後、アルミ箔より剥がし、直径14mmの円板状に打ち抜く。これを直径16mmのステンレススチール網円板にプレスにより加圧して圧着し厚さ

*約100μmの電極合剤層を有する正極とした。

【0104】このようにして製造した正極を各電池共通に使用し、それと上記の負極の各々を組み合わせる用い、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比で1:1で混合した混合溶媒に1mol/lの割合でLiPF₆を加えたものを使用し、ポリプロピレン性微多孔膜をセパレーターとして3種の非水系リチウム二次電池（電池1～3）を構成した。

【0105】このような構成の非水系リチウム二次電池（電池1～3）の各々について、2.5mAの定電流で充放電サイクルを繰り返し、各サイクル毎に電池の放電容量を測定した。充電及び放電は電池の端子電圧がそれぞれ4.20V及び2.75Vまで行った。放電容量は電池の放電電気量(mAh)を負極活物質である炭素質粉末の負極中の重量(g)で除し、負極活物質の炭素単位重量当たりの値(mAh/g)で表した。

【0106】作成した電池に使用した負極中の重合体の固有粘度および重量分率を下表3に、サイクル試験の結果を図5に示した。

【0107】

【表3】

電池	負極中の重合体の 固有粘度 (dl/g)	負極合剤中の 重合体重量分率 (%)	備考 (負極合剤の組成)
電池1	5.1	4	実施例8と同じ
電池2	2.9	4	実施例10と同じ
電池3	1.1	4	比較例4と同じ

【0108】図5より明らかなように、本発明の高分子量フッ化ビニリデン重合体を含む電極合剤（実施例8および10）を用いて構成した電池（電池1及び電池2）は、その充放電サイクル試験で放電容量が安定している

が、本発明の電極合剤とは異なり従来レベルの分子量のフッ化ビニリデンを含む電極合剤（比較例 4）を用いて構成した電池 3 は充放電サイクルが増加するに伴って放電容量が著しく低下したことが判る。

【0109】

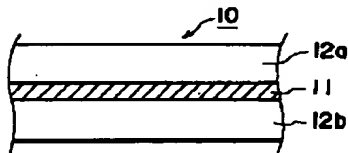
【発明の効果】 上述したように、本発明によれば、通常よりもはるかに大なる重合度のフッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解することにより、従来よりも少量のフッ化ビニリデン系重合体の使用で、粉末電極材料をよく保持し、非水電解液に対しても良好な耐久性を示す、非水電解液中での使用に適した電極の形成を可能とする電極形成用のバインダー溶液が提供される。また、上記のバインダー溶液を使用することにより、良好な特性を有する電極合剤、電極構造体あるいは電極シート更には非水系電気化学素子の代表としての非水系電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

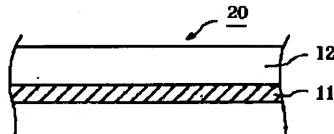
【図 1】 本発明により得られる電極構造体の一例の断面図。

【図 2】 本発明により得られる電極構造体の別の一例の * 20

【図 1】



【図 2】



* 断面図。

【図 3】 本発明により得られる電気二重層キャパシタの一例の概略積層構造を示す断面図。

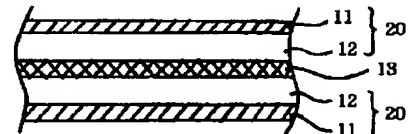
【図 4】 本発明に従い構成可能な非水溶媒系二次電池の一部分解斜視図。

【図 5】 本発明実施例（8 および 10）および比較例（4）の電極合剤を用いて形成をした負極を有するリチウム電池のサイクル特性試験結果を示すグラフ。

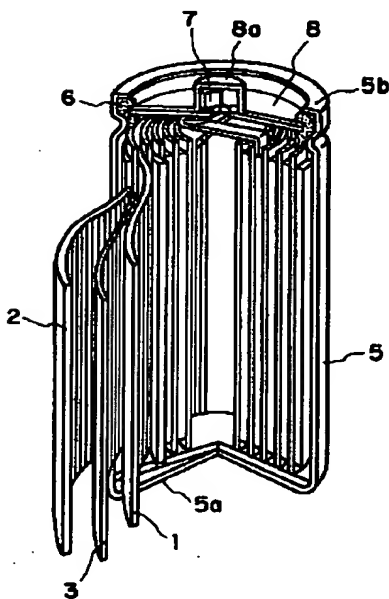
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3、13 セパレータ
- 5 ケーシング（5a：底部、5b：リム）
- 6 ガasket
- 7 安全弁
- 8 頂部プレート
- 10、20 電極構造体
- 11 集電基体
- 12、12a、12b 電極合剤層

【図 3】



【図 4】



【図5】

